

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58067780 A**

(43) Date of publication of application: **22.04.83**

(51) Int. Cl

**C09K 3/10**

**B65D 53/06**

**C08K 5/10**

**C08L 27/06**

(21) Application number: **58185834**

(22) Date of filing: **19.10.81**

(71) Applicant:

**FUKUOKA PATSUMINGU  
KKTOYO SEIKAN KAISHA LTD**

(72) Inventor:

**TAKASE YOSHIO  
TSUCHIYA YUKIO  
KIUCHI TAKESHI  
KUMASAKA HIDEO**

**(54) SEALING MATERIAL CONSISTING ESSENTIALLY  
OF VINYL CHLORIDE RESIN FOR FOOD  
CONTAINER**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** The titled sealing material useful as a food container, having performance as a sealing material stable for a long period, obtained by blending vinyl chloride resin with an acylated ester derivative of oxycarboxylic acid having a specific number of a specified functional group as a plasticizer.

**CONSTITUTION:** 100pts.wt. vinyl chloride resin is blended with preferably 30W 100pts.wt. acylated ester

derivative obtained by acylating a hydroxy group of an oxycarboxylic acid (e.g., ricinoleic acid, etc.) having one hydroxy group and one carboxyl group with acetic acid, etc. and by esterifying its carboxyl group with methyl alcohol, etc., and, if necessary, heat stabilizer, lubricant, pigment, etc., to give the desired sealing agent for food container.

**EFFECT:** A plasticizer will be slightly transferred, and a sheet material is slightly hardened. Having stable cushioning properties, flexibility, elasticity, and compression recovery properties.

**COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio**

AA

⑨ 日本国特許庁 (JP)      ⑩ 特許出願公開  
**⑪ 公開特許公報 (A)**      昭58—67780

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup> C 09 K 3/10 B 65 D 53/06 C 08 K 5/10 C 08 L 27/06	識別記号 6526—4H 6564—3E 7342—4J 6681—4J	⑬ 庁内整理番号 6526—4H 6564—3E 7342—4J 6681—4J	⑭ 公開 昭和58年(1983)4月22日
			発明の数 2 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 塩化ビニル樹脂を主体とした食品容器用密封材

⑯ 特願 昭56—165834  
 ⑰ 出願 昭56(1981)10月19日  
 ⑱ 発明者 高瀬芳男  
     鎌倉市七里ヶ浜東4—18—9  
 ⑲ 発明者 土屋行雄  
     横浜市港南区日限山4—40—11  
 ⑳ 発明者 木内毅

川口市大字芝5097—2—1105

㉑ 発明者 熊坂秀男  
     横須賀市津久井568グリーンハイツ11—3—403  
 ㉒ 出願人 福岡パッミング株式会社  
     東京都渋谷区恵比寿4—9—5  
 ㉓ 出願人 東洋製罐株式会社  
     東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
 ㉔ 代理人 弁理士 鈴木郁男

### 明細書

#### 1. [発明の名称]

塩化ビニル樹脂を主材とした食品容器用密封材

#### 2. [特許請求の範囲]

- (1) 1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物から成ることを特徴とする食品容器用密封材。
- (2) 前記オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を、塩化ビニル樹脂100重量部当り30乃至100重量部の量で含有する特許請求の範囲第1項記載の密封材。
- (3) 前記オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体がリシノール酸のアシル化エステル誘導体である特許請求の範囲第1項記載の密封材。
- (4) 1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エ

ステル誘導体と油脂との組合せを可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物から成ることを特徴とする食品容器用密封材。

(5) 前記オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体と油脂とは、99:1乃至70:30の重量比で存在し且つ合計で塩化ビニル樹脂100重量部当り30乃至100重量部の量で存在する特許請求の範囲第4項記載の密封材。

#### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は塩化ビニル樹脂(以下P.V.C.と略す)を主材とする食品容器用密封材に関するものである。

現在までP.V.C.を軟化させる目的で可塑剤としてフタル酸ジ2-エチルヘキシル(DOP)等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル(DOA)等の脂肪族二塩基酸エステル、エポキシ化大豆油(ESO)、エポキシ化アマニ油(ELO)等のエポキシ系可塑剤、アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)等のヒドロキシ多価

カルボン酸エステルが使用されているが、これらに共通している欠点はこれら可塑剤を含むP.V.C.シートを油脂に浸漬するとこれら可塑剤が油脂中に溶け出し、結果としてP.V.C.シートが硬化し、クツシヨン性、柔軟性、弾性、圧縮回復性等の密封材としての性能が低下することであり、また容器蓋のライナーとして用いた場合には、可塑剤の溶出により容器口部との摩擦係数が異常に増加し、開口性が悪くなることである。

本発明によれば、1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物から成ることを特徴とする食品容器用密封材が提供される。

本発明によれば更に、1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体と油脂との組合せを可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物から成ることを特徴とする食品容器用密封材が提供される。

清し、可塑剤及綿実油、大豆油、アマニ油、ゴマ油等の油脂の挙動を可塑剤はそのまま油脂についてはアルカリで加水分解した後得られた脂肪酸をメチルアルコールでエステル化してガスクロマトグラフによる分析法で調べて次の様な結果を得た。

リシノール酸のアルキルエステル化アシル化物（以下RARと略す）を可塑剤にして作ったPVC.シートを油脂中に浸漬すると可塑剤が油脂中に溶出すると同時に油脂がP.V.C.シートに浸入して来ることが判明した。又その間のP.V.C.シートの物性の変化を調べた伸びび、抗張力、硬度の変化が少なく密封材としての性能が保持されていることが判明した。

即ち、P.V.C.100部、可塑剤65部、安定剤3部でP.V.C.シート（膜厚1mm）を作り大豆油に浸漬した結果は第1表及第2表の通りであつた。

本発明による密封材は、食品容器の用途に使用したとき極めて顯著な利点を示す。即ち、本発明において1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を塩化ビニル樹脂の可塑剤として用いると、この密封材が内容食品の油脂と長期間にわたつて接触する場合にも、可塑剤が油脂中に移行する量が極めて少ないレベルに抑制され、その結果シートの硬化傾向が解消され、しかもクツシヨン性、柔軟性、弾性、圧縮回復性等の密封材としての諸性能が長期にわたつて安定に保持され、更に開栓トルク等も比較的低いレベルに維持される。

本発明によるかかる作用効果は、次の実験事実から明らかとなる。

1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基を有する乳酸、バラオキシ安息香酸、リシノール酸を夫々ヒドロキシ基を有機酸でアシル化し、カルボキシル基をアルコールでエステル化したもの可塑剤としてPVCに配合して製造したシートを、綿実油、大豆油、アマニ油、ゴマ油等の油脂に浸

第 1 表

使用可塑剤名	大豆油中に溶出した可塑剤量 (可塑剤に対する比)	PVCシート中に 浸入した大豆油 (可塑剤に対する比)
DOP	62.0 %	0.5 %
DOA	58.3	0.3
ESO	50.2	0.4
ELO	48.5	0.6
ATBC	30.3	1.0
アセチルリシノール酸メチル	8.6	4.6
アセチルリシノール酸エチル	10.0	5.1
アセチルリシノール酸ブチル	9.2	3.8

尚、第2表中の開栓トルクは、径4.5mmのスクリューキャップに前記PVC組成物をゾルの形で施し、次いで硬化させて厚み1.2mmのガスケットを形成し、このキャップを70℃に加温後、サラ

タ油を充填した容器にキャッピングさせ、38℃の温度で2週間倒立保存後開栓トルクを測定したものである。

第 2 表

	油脂中に浸漬したシートの			浸漬しなかつたもの			開栓トルク $\text{kg cm } n=10$ の範囲
	抗張力 $\text{kg/cm}$	伸び %	硬度 ショアA	抗張力 $\text{kg/cm}$	伸び %	硬度 ショアA	
DOP	220	190	80	175	380	70	45~60
DOA	210	180	82	165	390	69	45~60
ESO	230	200	81	170	400	72	30~45
ELO	230	200	80	174	390	72	30~45
ATBC	240	190	83	172	400	71	45~60
アセチルリシノール酸メチル	180	370	73	170	400	72	25~30
アセチルリシノール酸エチル	185	360	72	173	380	70	25~30
アセチルリシノール酸ブチル	183	360	74	175	390	71	25~30

さらに検討を続け AAR の一部を綿実油、大豆油、ヒマシ油、アマニ油等に置き換えて P.V.C. シートを作り同様に膜物性の変化を調べた。即ち、P.V.C. 100 部、アセチルリシノール酸メチル 61.75 部、油脂 3.25 部、安定剤 3 部で P.V.C. シート（膜厚 1mm）を作り夫々の油脂に浸漬した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

使用 油脂名	浸漬したもの			浸漬しないもの		
	抗張力 kg/cm	伸び %	硬度 ショア A	抗張力 kg/cm	伸び %	硬度 ショア A
大豆油	172	400	71	170	400	70
綿実油	172	390	71	171	390	71
ヒマシ油	171	400	72	170	410	70
アマニ油	172	410	73	170	420	72
ヤシ油	174	390	71	172	400	71
ゴマ油	173	400	71	172	410	70
牛 脂	171	400	72	170	400	71
豚 脂	174	380	72	174	390	71

次で P.V.C. 100 部、アセチルリシノール酸エチル及大豆油の和 6.5 部、安定剤 3 部で P.V.C. シート（膜厚 1mm）を作り大豆油に浸漬した。結果を第 4 表に示す。

第 4 表

大豆油量 (部)	アセチルリシノ ール酸エチル量 (部)	浸漬したもの			浸漬しないもの		
		抗張力 kg/cm	伸び %	硬度 ショア A	抗張力 kg/cm	伸び %	硬度 ショア A
1	6.4	173	380	72	170	390	71
2	6.3	172	400	71	171	390	71
3	6.2	171	400	70	170	400	70
4	6.1	170	400	71	171	400	71
5	6.0	172	390	73	169	410	72
6	5.9	173	380	73	170	400	71
8	5.7	174	360	74	171	410	70
10	5.5	176	370	75	169	400	71
15	5.0	179	350	75	171	400	72
20	4.5	180	350	80	170	410	71

上記第3及び4表の結果は、オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体の一部を油脂に置き換えて、可塑剤として使用すると、密封材に必要な諸性質が一層顯著に改善されることを示している。

本発明において、オキシカルボン酸としては、リシノール酸が最も好適であるが、グリコール酸、乳酸、 $\alpha$ -オキシ脂肪酸、リシノエライシン酸、リシノステアロール酸、ヒドロキシステアリン酸等の他の脂肪族オキシカルボン酸や、 $P$ -オキシ安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸を用いることができる。ヒドロキシ基のアシル化に用いる酸は、酢酸、プロピオン酸等の脂肪族カルボン酸が好適であるが、安息香酸の如き芳香族カルボン酸であつてもよい。勿論、これらの酸は酸ハライドや酸無水物の形でアシル化に使用できる。またカルボキシル基のエステル化は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコールが使用される。

オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体は単独で使用しても、或いは2種以上の混合物の形

で使用してもよいことが理解されるべきである。

本発明において、上述した可塑剤は、PVC 100重量部当り30乃至100重量部、特に40乃至80重量部の量で使用するのがよく、またオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体と油脂とは99:1乃至70:30、特に98:2乃至92:8の重量比で用いるのがよい。

本発明のPVC組成物には、それ自体周知の配合剤、例えば熱安定剤、滑剤、顔料、充填剤、発泡剤等をそれ自体公知の処方に従つて配合できる。

本発明の密封材は、食品容器の用途に広く使用することができ、例えば王冠やキャップ用の密封用ガスケット、罐詰用籠蓋のシーリング材、イージオープニングの開口用スコアの被覆密封材等の用途に、プラスチゾル東いは成形シートの形で用いることができる。

本発明を次の配合例で説明する。

#### 配合例 1.

アセチルリシノール酸メチル	40 部
大豆油	0.8

ゼオンレジン103EP(日本ゼオン)	100 部
ステアリン酸亜鉛	2
計 142.8	

結果	抗張力 Kg/cm	伸び%	硬度
大豆油に浸漬したシート	300	300	75
大豆油に浸漬しなかつたシート	290	310	74

#### 配合例 2.

アセチルリシノール酸エチル	70
綿実油	5
カネビニールPSB58(カネカ)	100
マーク37(アデカーガス)	3
アゾジカーポンアミド(発泡剤)	2
計 180	

発泡剤を分解させ比重0.7のシートを綿実油に浸漬した結果

結果	抗張力 Kg/cm	伸び%	硬度
綿実油に浸漬したシート	62	290	47
綿実油に浸漬しなかつたシート	64	300	45

#### 配合例 3.

プロピオニルリシノール酸メチル	50 部
アマニ油	2.5
スミリットPXN(住友化学)	100
シナカレットZS101(品川化工)	2
計 154.5	

結果	抗張力 Kg/cm	伸び%	硬度
アマニ油に浸漬したシート	205	380	75
アマニ油に浸漬しなかつたシート	210	390	73

#### 配合例 4.

アセチルリシノール酸プロピル	70 部
ヒマシ油	3
カネビニールPSL80(カネカ)	100
ステアリン酸鉛	3
計 176	

結果	抗張力 Kg/cm	伸び%	硬度
ヒマシ油に浸漬したシート	170	400	69
ヒマシ油に浸漬しなかつたシート	180	420	71

特開昭58-67780(6)

配合例 5.

プロピオニルリシンノール酸ブチル	65 部
ヤシ油	2
ゼオンレジン121(日本ゼオン)	100
アゾジカーポンアミド	1
KS18A(共同薬品)	3
	計 171

	抗張力kg/cm	伸び%	硬度
豚脂に浸漬したシート	190	300	73
豚脂に浸漬しなかつたシート	180	320	72

発泡剤を分散させ比重0.8のシートをヤシ油に

浸漬した結果

	抗張力kg/cm	伸び%	硬度
ヤシ油に浸漬したシート	75	240	45
ヤシ油に浸漬しなかつたシート	73	250	45

特許出願人 福岡パッキング株式会社  
特許出願人 東洋製綿株式会社  
代理人 弁理士 鈴木都男



配合例 6.

ベンゾイルリシンノール酸エチル	55 部
豚脂	2
スミリットSX11(住友化学)	100
TN830(塗化学工業)	2
	計 159

結果

昭 58. 7. 6 発行

第3部門(3)

正 誤 表

(昭和58年7月6日発行)

特 公 開 番 号	許 分 類	識別記号	個 所	誤	正
昭 54-95668	C 08 J 9/04	103	審査請求 (目次とも)	未請求	有
昭 58-67780	C 09 K 3/10		出願人名称 (一人目) (目次とも)	福岡パッキング株式 会社	福岡パッキング株式 会社